Solvolyse von substituierten γ-Aminoalkylchloriden

Verkürzte Fassung der

INAUGURALDISSERTATION

zur
Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der
Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von
CUNO ERICH EBNER
aus Basel

Basel 1963
Adressen- und Werbe-Zentrale

Solvolyse von substituierten γ-Aminoalkylchloriden

Verkürzte Fassung der

INAUGURALDISSERTATION

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Basel

von

CUNO ERICH EBNER

aus Basel

Basel 1963

Adressen- und Werbe-Zentrale

Genehmigt von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der

Herren Professoren Dr. C.A. Grob und Dr. Ch. Tamm

Basel, den 29. Oktober 1963

Prof. Dr. E. Baumgartner

Dekan

Herrn Cuno Ebner wurde von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 29. Oktober 1963 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 29. Oktober 1963 genehmigten Inauguraldissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

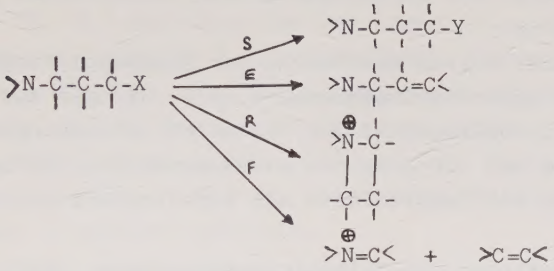
"Solvolyse von substituierten γ-Aminoalkylchloriden"

kann eingesehen oder entliehen werden:

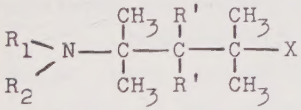
1. im Institut für organische Chemie der Universität Basel,
2. in der Universitätsbibliothek Basel,
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

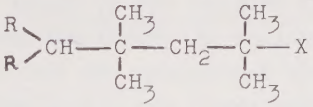
UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN -

Bei der Solvolyse von γ-Aminoalkylhalogeniden (1) ist mit vier Reaktionswegen zu rechnen, nämlich Substitution (S) durch das Lösungsmittel, 1,2-Eliminierung (E) zu einem Amino-Olefin, Ringschluss (R) zu einem Azetidin und Fragmentierung (F). In letzterem Fall entsteht ein Carbimoniumsalz und ein Olefin [1-2].



Die vorliegende Arbeit stellt die Fortsetzung der Arbeiten von F. Ostermayer, W. Raudenbusch [3] und F. Jenny [4] dar. Nachdem der Einfluss der α- und β-Alkylsubstitution bei γ-Aminohalogeniden von obigen Autoren untersucht worden war, sollte nun das Verhalten der γ-Substitution näher betrachtet werden. Zu diesem Zweck waren die noch unbekannten γ-Aminochloride (1b), (2b) und (3b) sowie die "kohlenstoffanalogen", homomorphen [5] Alkylchloride (5b) und (6b) zu synthetisieren





1 (R_1=R_2=H; R'=H)

2 (R_1=CH_3; R_2=R'=H)

3 (R_1=R_2=CH_3; R'=H)

4 (R_1=R_2=R'=CH_3)

a) X = OH

b) X = Cl

5 (R=H)

6 (R=CH_3)

und die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Solvolyse

in "80 %" Aethanol zu vergleichen. Ausserdem sollten die 5 Chloride unter den bei den kinetischen Messungen üblichen Bedingungen solvolysiert und die Reaktionsprodukte möglichst quantitativ bestimmt werden.

Wünschenswert wäre es gewesen, die Untersuchungen auch auf das α, β, γ-vollsubstituierte γ-Aminochlorid (4b) auszudehnen. Die Verbindung konnte jedoch nicht synthetisiert werden.

Zur quantitativen Bestimmung der Fragmentierungszahl (Anteil der Fragmentierungsprodukte in %, bezogen auf das eingesetzte Aminohalogenid) des tertiären Aminohalogenides (3b) wurde das bei der Reaktion entstehende Dimethylamin durch Umsetzen mit Tosylchlorid als N,N-Dimethyltosylamid isoliert.

Substitutions- und Eliminierungsprodukte, nämlich Aminoalkohol und Aminoäther bzw. Aminoolefin, wurden aus der alkalischen Lösung ausgeäthert und mit Chlorwasserstoffgas als Hydrochloride gefällt. Zur quantitativen Bestimmung der 1,2-Eliminierungszahl wurden diese katalytisch mit Pd-Kohle hydriert und die Wasserstoffaufnahme gemessen. Die Menge der quaternären Ammoniumsalze (Ringschlussprodukte) wurde, nach Entfernen der basischen Substanzen, durch Fällen mit Reineckesalz bestimmt (vgl. [6]). Die Bestimmung der Fragmentierungszahl des primären Aminohalogenids (1b) wurde nach der Methode von P. Leone [7] durch Fällen des entstehenden Ammoniaks mit Natriumkobaltnitrit durchgeführt.

Die Ergebnisse der Solvolysen in 80-vol.-proz. Aethanol in Gegenwart von 3 Aequivalenten NaOH sind in Tabelle I zusammengefasst.

Tabelle I. Resultate der präparativen Solvolysen.

Verbindung	Fragmentierung %	Eliminierung %	Substitution %	Ringschluss %
1b	34	-	63	<0,2
3b	80	18	-	<2
5b	-	20*)	80*)	-
6b	-	100	-	-

*) gemessen in Wasser von H.C.Brown [8]

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der fünf Chloride (1b), (3b), (5b), (6b) und (2b) wurden in 80-vol.-proz. Aethanol bei 0° und im Falle der langsamer reagierenden Chloride (1b), (5b) und (6b) auch bei $16{,}10^{\circ}$ und $24{,}80^{\circ}$ gemessen. Alle Solvolysen erfolgten in 0,01 molarer Konzentration. Sie wurden während mindestens 2-3 Halbwertszeiten verfolgt und verliefen gemäss einer Reaktion 1. Ordnung. Ferner waren die RG-Konstanten von der zugesetzten Base in Konzentrationen von 0,02-0,04 Mol/l unabhängig. Die RG-Konstanten der Stoffe (1b), (5b) und (6b) wurden durch titrimetrische Bestimmung der Abnahme der Basenkonzentration, diejenigen der rasch reagierenden Stoffe (3b) und (2b) konduktometrisch gemessen. Die Ergebnisse der kinetischen Messungen sind in Tabelle II zusammengestellt.

Tabelle II. RG-Konstanten der Stoffe (1b), (3b), (5b), (6b) und (2b) in 80 % Aethanol.

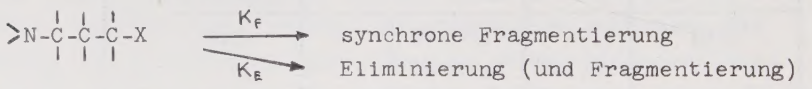
Verbindung	$t^{\circ}C$	$k_1 \cdot sek^{-1}$	$k_{rel.}\ 0^{\circ}$
(1b)	$0{,}0^{\circ}$	$2{,}08 \cdot 10^{-5}$	3,0
	$16{,}10^{\circ}$	$2{,}12 \cdot 10^{-4}$	
	$24{,}80^{\circ}$	$6{,}70 \cdot 10^{-4}$	
(3b)	$0{,}0^{\circ}$	$5{,}12 \cdot 10^{-4}$	74
(2b)	$0{,}0^{\circ}$	$1{,}45 \cdot 10^{-4}$	21
(5b)	$0{,}0^{\circ}$	$6{,}88 \cdot 10^{-6}$	1
	$16{,}10^{\circ}$	$6{,}19 \cdot 10^{-5}$	
	$24{,}80^{\circ}$	$1{,}88 \cdot 10^{-4}$	
(6b)	$0{,}0^{\circ}$	$1{,}87 \cdot 10^{-5}$	2,7
	$16{,}10^{\circ}$	$1{,}79 \cdot 10^{-4}$	
	$24{,}80^{\circ}$	$5{,}29 \cdot 10^{-4}$	

Bei der Solvolyse von 4-Chlor-N,N,2,4-tetramethylpentylamin-2 (3b) in "80 %" Aethanol bei 0° entstehen 80 % Fragmentierungsprodukt und 18 % Eliminierungsprodukt (vgl. Tabelle I). Dabei verhält sich dessen Reaktionsgeschwindigkeit zu derjenigen der homomorphen Verbindung (6b) wie

27,4 : 1 (vgl. Tabelle III). Aehnliches gilt für 4-Chlor-2,4-dimethylpentylamin-2 (1b). Hier werden 34 % Fragmentierungs- und 63 % Substitutionsprodukte gemessen (vgl. Tabelle I), wobei das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeit zu derjenigen der homomorphen Verbindung (5b) 3,0 : 1 ist (vgl. Tabelle III). Daraus muss geschlossen werden, dass das Stickstoffatom der γ-Aminochloride (3b) und (1b) an der Bildung des Uebergangszustandes beteiligt ist und die Ionisation des Chloratoms direkt oder indirekt unterstützt.

Von den möglichen Mechanismen, nämlich der Einschrittmechanismus (synchroner Mechanismus), der Zweischrittmechanismus und der kombinierte Mechanismus, kann ersterer ausgeschlossen werden, da er ausschliesslich Fragmentierungsprodukte liefert.

Eine synchrone Fragmentierung wäre allerdings noch denkbar innerhalb eines kombinierten Mechanismus, bei dem zwei beschleunigte Simultan-Reaktionen nebeneinander stattfinden. Hierbei reagiert das Aminochlorid unter Beteiligung des Stickstoffatoms (weil beschleunigt) über zwei verschie-

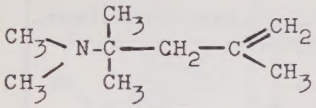


dene Uebergangszustände bzw. Zwischenprodukte, von denen der eine nur Fragmentierungs- und der andere nur Eliminierungsprodukte oder eventuell auch Eliminierungs- und Fragmentierungsprodukt liefert. Mit anderen Worten: Ein Prozess ist eine synchrone Fragmentierung und der andere z.B. ein beschleunigter Carboniumionenmechanismus, der als Folgereaktion Fragmentierung und Eliminierung aufweisen könnte.

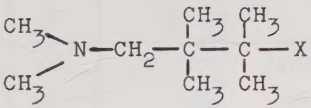
Tabelle III. Kinetische Daten und rel. RG-Konstanten.

Verbindung	ΔE^* Kcal	S^*	ΔF^* Kcal	ΔH^* Kcal	k_1 rel.für Bez.substanz=1	Bez. substanz
(1b)	23,8	5,32	21,8	23,2	3,0	(5b)
(5b)	21,6	-4,98	22,4	21,0	-	-
(6b)	22,6	0,75	21,8	22,0	2,7	(5b)
(3b)	-	-	-	-	27,4	(6b)

Auch diese Reaktion muss beschleunigt gegenüber der homomorphen Verbindung verlaufen, weil das zu 18 % entstehende Aminoolefin (7) im Fall des γ-Aminochlorids (3b) (27,4 x 18/100)= 4,9 mal rascher gebildet wird als bei einer gewöhnlichen E_1-Eliminierung. Die beschleunigt verlaufende Simultan-Reaktion (kombinierter Mechanismus) wurde schon von F. Jenny [4] für die von ihm untersuchten Stoffe (69b, c und d) in Betracht gezogen, jedoch mit der Begründung verworfen, dass bei allen drei Aminohalogeniden



(7)



(69) b (X=Cl)
c (X=Br)
d (X=J)

das gleiche Produktverhältnis (F:E) gefunden wurde. Es ist nämlich zu erwarten, dass sich bei Variierung der Abgangsgruppe X das Geschwindigkeitsverhältnis k_F/k_E und damit das Produktverhältnis wesentlich ändert.

Ebenso ist zu erwarten, dass die Temperaturabhängigkeit beider Reaktionen verschieden ist. Wird nun log k bei verschiedenen Temperaturen gegen 1/T aufgetragen, so sollte bei einem kombinierten Mechanismus keine Gerade entstehen. Im vorliegenden Falle des γ-Aminochlorids (1b) ist aber eine lineare Beziehung vorhanden, d.h. ein kombinierter Mechanismus kann ausgeschlossen werden. Die Geschwindigkeit einer Reaktion über ein gewöhnliches Carboniumion (unbeschleunigter Zweischrittmechanismus) ist gleich gross oder wegen des induktiven Effektes des Stickstoffatoms etwas kleiner als bei der homomorphen Verbindung. Da aber Beschleunigungen von 27,4 bzw. 3,0 beobachtet wurden, fällt auch dieser Mechanismus ausser Betracht.

Bei der Solvolyse der ähnlich wie (3b) gebauten Verbindung (69b) in 80 % Aethanol fanden F. Jenny [4] und W. Raudenbusch [3] beinahe dieselbe RG-Konstante und eine ähnliche Produktzusammensetzung, wie folgender Vergleich zeigt (vgl. Tabelle IV). Aus diesen Resultaten kann man auf

Tabelle IV. Produkte der Solvolyse von (69b) und (3b) in 80 % Aethanol bei 0°.

Verbindung	Fragm. %	Elim. %	$k_1(sek^{-1})$	Beschl.gegen homomorph.Verb.
(69b)	70,5	30	$2,78 \cdot 10^{-4}$	125
(3b)	80	18	$5,12 \cdot 10^{-4}$	27,4

den gleichen Reaktionsmechanismus schliessen, nämlich auf den beschleunigten Zweischrittmechanismus über ein intern solvatisiertes Carboniumion.

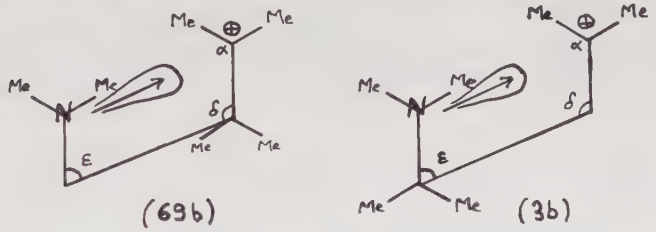
Die "solvatisierende Kraft" des Stickstoffatoms hängt von dessen Elektronendichte ab, d.h. bei grosser Elektronendichte wird eine positive Ladung auf dem C_α -Atom besser stabilisiert als bei einer kleinen. Bei Aminen nimmt die Elektronendichte in der Reihenfolge $1^\circ < 2^\circ < 3^\circ$ zu. Die RG-Konstanten sollten also nach obigem Reaktionsmechanismus gemäss (1b) < (2b) < (3b) zunehmen. Das wird auch tatsächlich beobachtet (vgl. Tabelle V).

Tabelle V. RG-Konstanten der -Aminochloride (1b), (2b) und (3b) in 80% Aethanol bei 0°.

Verbindung	$k_1(sek^{-1})$	$k_{rel.}$
(3b)	$5,12 \cdot 10^{-4}$	25
(2b)	$1,45 \cdot 10^{-4}$	7
(1b)	$2,08 \cdot 10^{-5}$	1

Die Tatsache, dass das geminal β-substituierte Chlorid (69b) unter Beteiligung des Stickstoffatoms reagiert, wurde

von F. Jenny [4] unter anderem mit Ingolds Valency Deflection Theorie [9] erklärt. Bei (69b) wird der Winkel δ durch den Einfluss der beiden Methylgruppen gegenüber einem normalen Tetraederwinkel verkleinert und der Abstand des Stickstoffatoms vom α-Kohlenstoffatom damit verringert, sodass der Uebergangszustand unter Beteiligung des N-Elektronenpaares durchlaufen wird. Im Fall von (3b) wird nicht mehr der Winkel δ, sondern der Winkel ε verkleinert, was offenbar einen ähnlichen Effekt hervorruft. Die gegenüber (69b) leicht



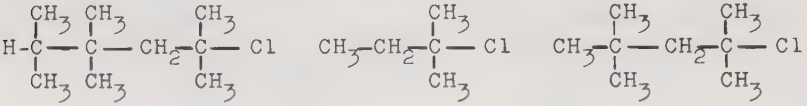
erhöhte RG von (3b) um den Faktor 1,8 bei 0° könnte einerseits darauf zurückgeführt werden, dass die Drehbarkeit um die C_α-C_β-Achse bei (3b) besser und damit die zur Ionisierung günstige Konstellation häufiger wird. Andererseits führt die grössere Anhäufung von Methylgruppen in der Umgebung des Stickstoffatoms zu einer Erhöhung deren Elektronendichte. Letzterer Effekt erhöht auch den Anteil der Fragmentierungsreaktion, denn (69b) weist ca. 70 % Fragmentierung auf und (3b) 80 %.

Der kleinere Fragmentierungsanteil beim primären Amin (1b) von nur 34 % gegenüber 80 % beim tertiären (3b) ist auf die kleinere Elektronendichte (bedingt durch die fehlenden Methylgruppen) auf dem Stickstoffatom zurückzuführen. Diese allgemeine Beobachtung wurde auch von F. Ostermayer [3] und von U. Burckhardt [10] gemacht.

2-Chlor-2,4,4,5-tetramethylhexan (6b) reagiert in 80 % Aethanol bei 0° um den Faktor 2,7 mal rascher als 2-Chlor-2,4,4-trimethylpentan (5b) (vgl. Tabelle III). (6b) liefert

bei der Hydrolyse ausschliesslich Eliminierungsprodukt, während bei (5b) neben Eliminierungsprodukt (20 %) auch Substitution (80 %) beobachtet wird [8].

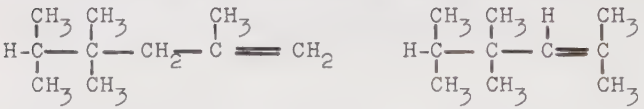
Das Verhalten von (6b) entspricht demjenigen zahlreicher von H.C. Brown [8] untersuchter, verzweigter tertiärer Alkylchloride. Die γ-Methylgruppen in (5b) geben zu einer sterischen Hinderung Anlass, welche zu einer sterisch beschleunigten Ionisierung führt. Diese Hinderung (bzw. Beschleunigung) ist naturgemäss bei (6b) noch grösser.



(6b) (5b)

$k_{rel} = 34{,}6$ $k_{rel} = 1$ $k_{rel} = 13$

Das Carboniumion aus einem hoch gespannten Chlorid wird auch wenig Tendenz haben, mit Wasser zum Alkohol zu reagieren. Sowohl bei Dineopentylmethylcarbinylchlorid als auch bei (6b) wird nur noch die Bildung des Olefins beobachtet und zwar ausschliesslich des endständigen 1-Olefins (Hofmann-Orientierung), welches aus sterischen Gründen stabiler ist als das



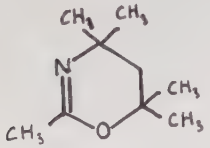
1-Olefin 2-Olefin

2-Olefin. Auch bei der Solvolyse von (5b) überwiegt das 1-Olefin beträchtlich gegenüber dem 2-Olefin (75 % : 25 %).

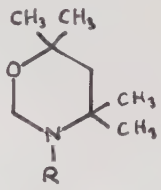
Synthesen.

4-Acetylamino-2,4-dimethylpentanol-2 (Sdp. 125-130°/ 0,07 Torr, Smp. 97-98°) wurde aus N-Acetyldiacetonamin [11] mit Methyllithium in 63 % Ausbeute erhalten, neben 13 %

2,4,4,6,6-Pentamethyl-5,6-dihydro-1,3-oxazin (8) (Sdp. 154°/760 Torr, n_D^{22}= 1,4393, Smp. des Pikrats 170-171°). Aus beiden entstand durch alkalische Hydrolyse 4-Amino-2,4-dimethylpentanol-2 (1a) [12] (Sdp. 73-75°/12 Torr, n_D^{20}= 1,4382, Smp. des Hydrochlorids 158-160°) in 79 % bzw. 50 % Ausbeute. Umsetzung von (1a) mit HCl in Chloroform lieferte 4-Chlor-2,4-dimethylpentylamin-2 (1b). HCl (Smp. 139-140°) in 89 % Ausbeute.



(8)



(9a) R = CH_3

(9b) R = H

3,4,4,6,6-Pentamethyltetrahydro-1,3-oxazin (9a) (Sdp. 64-65°/12 Torr, n_D^{23}= 1,4448, Smp. des Hydrochlorids 191-192°) entstand in 92 % Ausbeute aus (1a) beim Behandeln mit Ameisensäure und 40 %iger wässriger Formalinlösung. Daraus konnte durch Druckhydrierung mit Raney-Nickel W2 [13] in 98 % Ausbeute 4-Hydroxy-N,N,2,4-tetramethylpentylamin-2 (3a) (Sdp. 75°/12 Torr, n_D^{25}= 1,4381, Smp. des Hydrochlorids 154-156°) erhalten werden, welches durch Stehenlassen mit konz. Salzsäure bei 25° in 75 % Ausbeute 4-Chlor-N,N,2,4-tetramethylpentylamin-2·HCl (3b) (Smp. 140-142°) ergab.

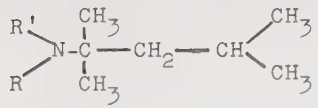
Durch Anlagerung von Chlorwasserstoff an 2,4,4,5-Tetramethylhexen-2 [14] in Chloroform bildete sich in 80 % Ausbeute 2-Chlor-2,4,4,5-tetramethylhexan (6b) (Sdp. 72°/12 Torr, n_D^{25}= 1,4475).

Nach der Vorschrift von H.C. Brown [8] wurde 2-Chlor-2,4,4-trimethylpentan (5b) in 97 % Ausbeute hergestellt (Sdp. 38°/12 Torr, n_D^{20}= 1,4307).

Die Umsetzung des Aminoalkohols (1a) mit der äquimolekularen Menge Formaldehyd lieferte in nur 11 % Ausbeute das noch unbekannte 4,4,6,6-Tetramethyltetrahydro-1,3-oxazin

(9b) (Smp. des Hydrochlorids 179-180°). Um zu 4-Chlor-N,2,4-trimethylpentylamin-2 (2b) zu gelangen, wurde deshalb die selektive Monoalkylierung nach der Methode von Buck und Baltzly [15] verwendet. (1a) lieferte mit Benzaldehyd die Schiff'sche Base, die mit Pd-Kohle zu 4-(N-Benzylamino)-2,4-dimethylpentanol-2 (Sdp. 165°/13 Torr, n_D^{23}= 1,5017) in 53 % Ausbeute reduziert wurde. Dieses wurde seinerseits in 96 % Ausbeute mit Formaldehyd methyliert und das intermediär gebildete 3-Benzyl-4,4,6,6-tetramethyltetrahydro-1,3-oxazin mit Pd-Kohle reduktiv zu 4-Methylamino-2,4-dimethylpentanol-2 (2a) (Sdp. 73°/13 Torr, n_D^{22}= 1,4379, Smp. des Hydrochlorids 83-84°) gespalten. Wie bei (3b) wurde daraus (2b)·HCl (Smp. 142-143°) in 86 % Ausbeute erhalten.

Die zu Vergleichszwecken benötigten Substanzen 2,4-Dimethylpentylamin-2 (10a) (Sdp. 119-120°, n_D^{22}= 1,4200, Smp. des Hydrochlorids 208-209°) und N,N,2,4-Tetramethylpentylamin-2 (10b) (Sdp. 157°, n_D^{25}= 1,4239, Smp. des Hydrochlorids 138-139°) wurden wie folgt hergestellt: 2,4-Dimethylpentanol-2 [16] wurde mit NaCN und konz. Schwefelsäure (Ritter-Reaktion [17]) in 65 % Ausbeute in N-Formyl-2,4-dimethylpentylamin-2 (10c) (Sdp. 119°/12 Torr übergeführt. Alkalische

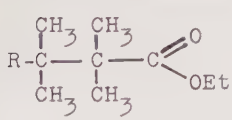


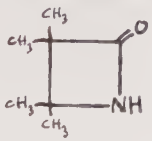
(10a) R=R'=H
(10b) R=R'=CH_3
(10c) R=H, R'=CHO

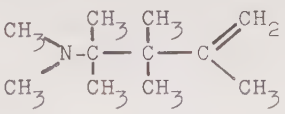
Hydrolyse lieferte in 62 % Ausbeute das bereits bekannte (aber umständlicher hergestellte) (10a) [18-19]), aus welchem in 90 % Ausbeute mit Formaldehyd und Ameisensäure (10b) erhalten wurde.

Für die Synthese von 4-Dimethylamino-2,3,3,4-tetramethylpentanol-2 (4a) war der von F. Jenny [4] synthetisierte Aminoester (11c) das aussichtsreichste Ausgangsmaterial. Er wurde jedoch auf wesentlich kürzerem Weg hergestellt: 3-Hydroxy-2,2,3,3-tetramethylpropionsäureäthylester (11a) [20]

wurde durch Ritter-Reaktion [17] mittels Natriumcyanid und konz. Schwefelsäure in 65 % Ausbeute in 3-(N-Formylamino)-2,2,3,3-tetramethylpropionsäureäthylester (11b) (Sdp. 154°/12 Torr, n_D^{23}= 1,4661) übergeführt und anschliessend in 78 % Ausbeute zum α,α,β,β-Tetramethyl-β-alaninäthylester (11c) (Sdp. 82°/12 Torr, n_D^{22}= 1,4416, Smp. des Hydrochlorids 88-89°) sauer hydrolysiert. Die Behandlung von (11c) mit Methylmagnesiumjodid führte nicht zu dem erhofften tertiären Alkohol. Stattdessen trat in 87,5 % Ausbeute Ringschluss zu einer Verbindung ein, welche in Analogie zu Arbeiten von E. Testa [21] als 3,3,4,4-Tetramethylazetidinon-2 (12) (Smp. 103°, λ(CH_2Cl_2) 5,75 μ) formuliert wurde. Deshalb wurde (11c) durch Methylierung mit Formaldehyd in 92,5 % Ausbeute in den N,N,α,α,β,β-Hexamethyl-β-alaninäthylester (11d) (Sdp. 99-100°/13 Torr, n_D^{25}= 1,4445) übergeführt. Alle Versuche, mit Methylmagnesiumjodid das 4-Dimethylamino-2,3,3,4-tetramethylpentanol-2 (4a) (Sdp. 116,5-117,5°/13 Torr, n_D^{21}= 1,4703, Smp. des Hydrochlorids 135-137°) zu erhalten, scheiterten. Hingegen gelang die Reaktion unter Verwendung von 10 Aequivalenten Methyllithium in 85,5 % Ausbeute. Alle Bemühungen zur Herstellung von







(11a) R=OH

(11b) R=NH-CHO

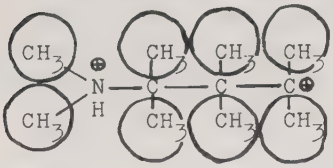
(11c) R= NH_2

(11d) R= $(CH_3)_2N$

(12) (13)

2-Chlor-4-dimethylamino-2,3,3,4-tetramethylpentan (4b) aus dem Aminoalkohol (4a) waren erfolglos. Beim Stehenlassen von (4a) in Chloroform, gesättigt mit HCl-Gas, trat keine Reaktion ein. Beim gelinden Erhitzen bildete sich in 60 % Ausbeute 4-Dimethylamino-2,3,3,4-tetramethylpenten-1 (13) (Smp. des Hydrochlorids 176-177°) und beim starken Erhitzen wurde

Dimethylamin abgespalten. Diese Versuche zeigen, dass es nicht gelingt, das Chloratom in das Carboniumion (I) einzuführen, was wohl auf die gegenseitige Hinderung der



(I)

Methylgruppen ("buttressing" Effekt [22]) zurückzuführen ist. Es erfolgt leichter die Abspaltung eines Protons unter Ausbildung einer Doppelbindung oder das Carboniumion erleidet Fragmentierung zu kleineren Bruchstücken.

Literatur

1) C.A.Grob, Experientia 13, 126 (1957).
2) C.A.Grob, Theoretical Organic Chemistry, Proceedings and Discussion of the Kékulé Symposium 1958, London 1959, Seite 114-126.
3) C.A.Grob, F.Ostermayer, W.Raudenbusch, Helv.45, 1672 (1962) und W. Raudenbusch, Diss.Universität Basel 1963.
4) F.A.Jenny, Diss. Universität Basel 1960.
5) H.C.Brown et al. J.Amer.chem.Soc.75, 1 (1953).
6) Fr.Hein, A.Segitz, Z.analyt.Chem.72, 119 (1927).
7) P. Leone, Gazz.chim.ital.55, 246 (1925).
8) H.C.Brown, H.L.Berneis, J.Amer.chem.Soc.75, 10 (1953).
9) C.K.Ingold, J.chem.Soc.1921, 305.
10) U.H.C.Burckhardt, Diss. Universität Basel 1961.
11) M.E.Smith, H.Adkins, J.Amer.chem.Soc.60, 407 (1938).
12) M.Kohn, Mh.Chem.28, 1049 (1907).
13) Org.Syntheses, Coll.Vol.III, New York 1943 S.181.
14) R.Ya.Levina, A.A.Fainzil'berg, N.Shusherina, Z.obšč.Chim. 18, 1775 (1948).
15) J.S.Buck, R.Baltzly, J.Amer.chem.Soc.63, 1964 (1941).
16) Chavanne de Graef,Bull.Soc.chim.Belg.33, 371 (1924).
17) J.J.Ritter, J.Kalish, J.Amer.chem.Soc.70, 4048 (1948).

18) G.Chonin, Chem.Zbl. 80, II, 587 (1909).
19) N.Kornblum, R.J.Clutter, W.J.Jones, J.Amer.chem.Soc.78, 4003 (1956).
20) S. Reformatsky, B.Plesconossoff, Ber.deutsch.chem.Ges.28, 2839 (1895).
21) E.Testa, L.Fontanella, Liebigs Ann.Chem.625, 95 (1959) und 622, 117 (1959) und 639, 157 (1961) und 614, 158 (1958).
22) M.S.Newman, Steric Effects in Organic Chemistry, J.Wiley & Sons, Inc. 1956.

Lebenslauf

Als Sohn des Otto Ebner, Dr.jur., Rechtsanwalt, von Basel und der Anna geb. Grauwiler, wurde ich, Cuno Erich Ebner, am 21. Juli 1935 in Basel geboren. Von 1942 bis 1946 besuchte ich die Primarschulen in Basel und Bern und anschliessend das Realgymnasium, wo ich im Jahre 1955 die Maturitätsprüfung bestand.

Im Wintersemester 1955 immatrikulierte ich mich an der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel. Das zunächst begonnene Studium der anorganischen Chemie unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Erlenmeyer wurde im Juni 1958 mit dem Vorexamen abgeschlossen. Das anschliessend begonnene organische Praktikum wurde im März 1960 mit dem Vorexamen abgeschlossen. Das Vorexamen in Farbenchemie legte ich im Mai 1960 ab. Die Dissertation begann ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. C.A. Grob im Mai 1960.

Das Nebenfachexamen in Physik bestand ich im Dezember 1958, dasjenige in Physikalischer Chemie im November 1959 und dasjenige in Physiologie im Juni 1963.

Während meines Studiums besuchte ich Vorlesungen und Kurse der folgenden Herren Professoren und Dozenten: K. Bernhard, M. Brenner, P. Buchner, H. Dahn, H. Erlenmeyer, S. Fallab, M. Geiger-Huber, C. Grob, F. Grün, P. Huber, W. Kuhn, H. Kunz, H. Labhart, P. Leepin, K. Ludwig, F. Meier, E. Miescher, M. Monnier, H. Nüesch, A. Portmann, T. Reichstein, R. Schenk, O. Schindler, Ch. Tamm, J. Tomcsik, P. Vosseler, R. Wizinger.